

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 200236010

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学硕士学位论文

纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合材料的制备

Preparation of nanometer  $\text{TiO}_2$ / polyacrylate hybrid  
organic-inorganic material

郑钦健

指导教师姓名: 林国良 副教授

申请学位级别: 硕士

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2005 年 12 月

论文答辩时间:

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2005 年 12 月

# 目 录

中文摘要	1
英文摘要	2
第一章 绪 论	3
1.1 纳米颗粒性能	3
1.1.1 纳米颗粒特殊的物理与化学效应	3
1.1.2 纳米 $\text{TiO}_2$	5
1.2 聚合物基纳米复合材料	6
1.2.1 纳米复合材料	6
1.2.2 纳米氧化物在复合材料中的应用	7
1.2.3 聚合物基纳米复合材料	8
1.3 无机纳米粒子/聚合物基纳米复合材料	11
1.3.1 制备方法	11
1.3.2 聚合物/无机纳米粒子复合材料的性能及发展前景	12
1.4 纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合材料的研究现状	12
1.5 主要工作	13
第二章 纳米二氧化钛在水中的分散	14
2.1 实验机理	14
2.1.1 粉体颗粒在液相介质中的行为	14
2.1.2 纳米颗粒在液相介质中的分散	17

2.1.3 提高分散性的有效途径	19
2.2 实验部分	20
2.2.1 主要原料和主要仪器设备	20
2.2.2 分散液的制备	20
2.2.3 分散效果的表征	21
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 分散剂用量及 pH 值对 Zeta 电位的影响	21
2.3.2 分散剂用量和 pH 值对 $\text{TiO}_2$ 水分散体系粘度的影响	24
2.3.3 pH 值和分散剂的用量对纳米二氧化钛在水中分散稳定性的影响	26
2.3.4 PAA-Na 分散剂对纳米二氧化钛分散行为的微观分析	31
2.4 结 论	32
第三章 共混法制备纳米 $\text{TiO}_2$ /聚丙烯酸酯复合材料	34
3.1 引 言	34
3.2 实验部分	35
3.2.1 实验原料和测试仪器	35
3.2.2 乳液共混	36
3.2.3 分析测试	36
3.3 结果讨论	37
3.3.1 纳米 $\text{TiO}_2$ 用量对复合材料物理机械性能的影响	37
3.3.2 微观结构	39
3.3.3 紫外老化后复合材料的性能变化	41
3.4 结 论	44

第四章 溶胶-凝胶法制备 $\text{TiO}_2$ /聚丙烯酸酯复合材料	46
4.1 引言	46
4.1.1 有机无机复合材料合成工艺的特点	46
4.1.2 有机无机复合材料的制备方法	46
4.1.3 实验机理	48
4.2 实验	50
4.2.1 实验主要药品及仪器	50
4.2.2 复合材料的合成工艺	50
4.2.3 测定方法	51
4.3 结果与讨论	52
4.3.1 溶剂的选择	52
4.3.2 硝酸浓度对 TBOT 水解的影响	54
4.3.3 硝酸的添加量对混合溶液粘度的影响	55
4.3.4 涂膜性能表征	56
4.3.5 复合材料的微观结构	57
4.4 结论	60
参考文献	61
致谢	65

## 纳米 $\text{TiO}_2$ /聚丙烯酸酯复合材料的制备

### 摘要

本文采用共混法和溶胶—凝胶法以聚丙烯酸酯为聚合物基体制备纳米  $\text{TiO}_2$ /聚丙烯酸酯复合材料。

首先以聚丙烯酸钠 (PAA-Na) 为分散剂处理纳米二氧化钛, 通过沉降体积、分散液粘度和 Zeta 电位的变化, 探讨了分散剂的量及 pH 值与纳米二氧化钛的水分散体系的粘度和沉降体积的关系, 确定了最佳分散剂的量为 2.0wt% 和 pH 值为 8—9 时制备出来的纳米二氧化钛的水分散液 (25wt%) 最稳定。

共混法制备纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合材料, 将上述的稳定的纳米  $\text{TiO}_2$  水分散体添加到聚丙烯酸酯乳液中, 共混浇铸得纳米  $\text{TiO}_2$ /聚丙烯酸酯复合材料。通过 SEM 等对复合材料的结构进行分析, 证明当添加量小于 3wt% 时, 复合材料中的二氧化钛的颗粒尺寸小于 100nm。通过对复合材料的性能测试表明: 纳米二氧化钛比普通二氧化钛能有效提高材料的机械性能, 添加 3% 纳米二氧化钛时, 拉伸强度可以提高 1.5 倍; 由于纳米二氧化钛能有效屏蔽紫外光, 可以使得复合材料的耐老化性能显著提高。

溶胶—凝胶法合成聚丙烯酸酯/二氧化钛有机无机杂化材料, 将钛酸四丁酯 (TBOT) 添加到聚丙烯酸酯的有机溶剂的溶液中水解缩合制备得复合材料。通过对不同条件下制备出来的聚丙烯酸酯/二氧化钛复合材料的微观结构考察和性能测试, 结果表明: 无机相 (TBOT) 的加入, 使得复合材料的硬度得到提高; 不同种类的溶剂、酸值大小、钛酸四丁酯的含量、以及水的添加量等因素都会影响复合材料中无机相在有机基体中的分布和形态。

关键词: 聚丙烯酸酯; 纳米  $\text{TiO}_2$ ; 复合材料

## **Preparation of nanometer TiO<sub>2</sub>/ polyacrylate hybrid organic-inorganic material**

**abstract** : In this paper, the composites of nanometer TiO<sub>2</sub> and acrylic resin was prepared with acrylic resin as polymeric matrix and TiO<sub>2</sub> as inorganic ingredient.

The dispersion stability of nanometer TiO<sub>2</sub> Powders in water was studied based on three evaluating indices-sediment volume, slurry viscosity and Zeta potential. Stable slurry with certain viscosity and fluidity was gained, which is suitable for the stuffing preparation. The influence on the dispersion stability of TiO<sub>2</sub> slurry of two main factors was studied which were the dosage of dispersant (PAA-Na) and the pH value of the slurry. The results showed that PAA-Na as an electrolyte dispersant could lead to a high dispersibility of TiO<sub>2</sub> slurry, no matter the concentration was low or high. The only dosage of dispersant (PAA-Na) and the only pH value of stable slurry with certain viscosity and fluidity were gained.

The composites of nanometer TiO<sub>2</sub> and acrylic resin was prepared with the above-mentioned stable slurry and polyacrylate latex, which were analyzed and characterized by the methods of SEM, tension test, hardness meter and so on. In addition, the aging resistance of the composites was discussed. The results show that the nanometer TiO<sub>2</sub> can improve the performance of polymeric matrix more effectively than general TiO<sub>2</sub> powder, and the aging resistance against ultraviolet radiation is improved evidently due to the ultraviolet masking of nanometer TiO<sub>2</sub> powder.

A hybrid organic-inorganic material of TiO<sub>2</sub> and acrylic resin was synthesized by sol-gel method. The process was the hydrolysis-condensation of tetrabutoxytitanate (TBOT) in the solution of acrylic resin that was prepared first. The structure and property of were characterized. The result show the structure and property of material are effected with the kinds of organic solvent, acid value, the dosage of TBOT, and the dosage of water.

**Key words:** nanometer TiO<sub>2</sub>; polyacrylate; hybrid organic-inorganic material

## 第一章 绪 论

高分子材料的应用范围因其较低的强度和刚度受到很大程度的限制,如果在其基体中加入第二相物质,形成以聚合物为基体的“复合材料”,就可以显著提高聚合物的强度和刚度。除此之外,某些功能性第二相填料的加入还可以使高聚物具有某种特殊的功能,如导电性、耐辐照性、感光性、磁性等等。由于聚合物基复合材料具有诸多的优异性能,使得人们对它的研究成为一大热点,目前已经由原始的增量增强发展到开发高强度、高韧性、高功能化的聚合物复合材料阶段。

在开发高强度复合材料方面,填充改性是聚合物的主要改性手段之一,通过填料的加入,可使聚合物的刚性、耐热性、尺寸稳定性等得到明显改善。在另一方面,大量的研究及生产实践证实<sup>[1]</sup>,在相同的填充条件下,超细填充体系的力学性能明显高于普通填料体系,即超细填料的填充改性效果更好,改性效率更高。纳米粒子的出现是制造技术的一大突破,它的出现对高性能合金的研制开发产生了重大的影响.将纳米粒子应用于聚合物的填充改性领域,对于填充改性的理论和实践,开发高性能和具有特殊功能的复合材料具有重要意义,也正是顺应了聚合物填充改性的发展潮流。

### 1.1 纳米颗粒性能

#### 1.1.1 纳米颗粒特殊的物理与化学效应

##### (1) 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体的周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、力学等特性呈现新的小尺寸效应,例如光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变等。

##### (2) 表面效应

纳米微粒尺寸小,表面能高,位于表面的原子占有相当大的比例,图 1-1

是表面原子数占颗粒全部原子数的比例与颗粒粒径的关系图,该图显示出随着粒径的减小,表面原子数迅速地增加。

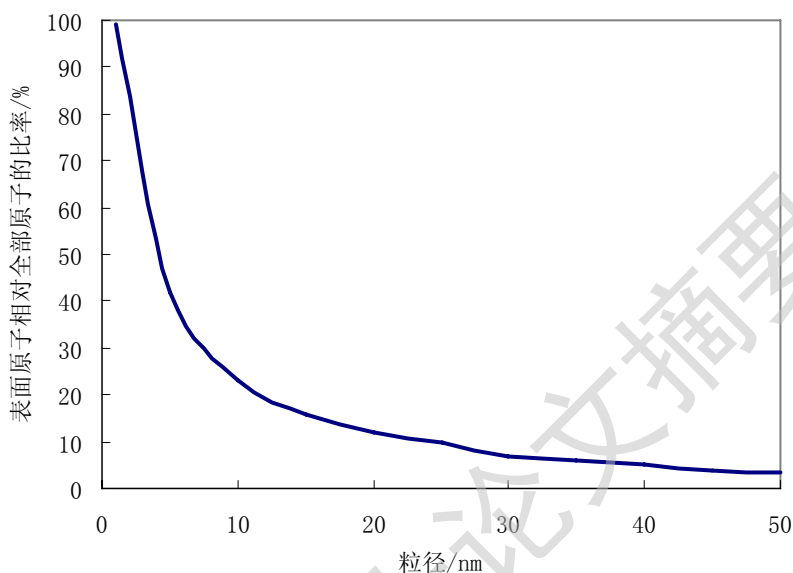


图 1—1<sup>[2]</sup> 表面原子数占总原子数的比率随粒径的变化图

由于表面原子数的增多,原子的配位不足及高的表面能,使这些表面原子具有高的活性,极不稳定,很容易与其它原子结合,这种活性不但引起纳米粒子表面原子输运和构形的变化,同时也引起表面电子自旋构相和电子能谱的变化。

### (3) 量子尺寸效应

当粒子的尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体材料存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级、能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。这种效应会导致纳米微粒的光、热、磁、电以及超导电性等与宏观特性有着显著的不同。

### (4) 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。但是,近年来人们发现一些宏观量,例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应,称为宏观的量子隧道效应,它的研究确立了微电子器件进一步微观化的极限,是未来微电子器件研究和开发的理论基础。



### 1.1.2 纳米 $\text{TiO}_2$

纳米  $\text{TiO}_2$  是于 80 年代后期间世的，它的出现引起了有关人员的高度重视。根据生产工艺条件不同，纳米  $\text{TiO}_2$  可分为金红石型、锐钛型和板钛型。其中以金红石型居多，它的耐候性、热稳定性和化学稳定性均优于锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$ 。但锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  比金红石型  $\text{TiO}_2$  具有优异的光催化性能，故多被用作光催化剂使用。当温度高于  $900^\circ\text{C}$  时，锐钛型  $\text{TiO}_2$  可以转变为金红石型。

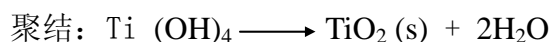
纳米  $\text{TiO}_2$  同样具有其它纳米粒子的优异的特性，同时，作为一种纳米半导体材料，它又具有一些独特的性能，具体表现为：热稳定性，化学稳定性好；熔点低、磁性强、光吸收性能好；尤其是吸收紫外光的能力强、热导性能好；在低温几乎没有电阻，分散性好；用以制成的悬浮液稳定，不易沉降，可使涂料、油墨一类产品具有优良的性能；硬度低，粒径小，分散于水和油等溶剂中得到的流体具有和液体分子一样的行为，完全不用担心磨损问题；无毒无害，完全可以与食品接触。在以上诸多优点中，尤为引人注目的是纳米  $\text{TiO}_2$  的优异的光学性能。纳米级  $\text{TiO}_2$  的粒径仅仅为普通  $\text{TiO}_2$  粒子的  $1/10$  左右，它可透过可见光以及散射波长更短的紫外光 ( $200\text{nm} - 400\text{nm}$ )，因此，纳米  $\text{TiO}_2$  又被称作透明  $\text{TiO}_2$ 。这使得纳米  $\text{TiO}_2$ ，具有颜色效应。当它与闪光铝及透明材料在金属面漆的底色中并用时，能在正光区呈现出一种多黄色亮光，而在侧光区呈现蓝色的乳光，并能增加金属色面漆颜色中的饱和度和视角闪色性，这使得纳米  $\text{TiO}_2$  倍受汽车面漆专家们的青睐而一跃成为当代最高档次的效应颜料。

除此之外，纳米  $\text{TiO}_2$  还具有优异的光催化性能，在可见光尤其是紫外光的作用下，纳米  $\text{TiO}_2$  可与空气中的水和氧气作用，产生具有强氧化性的物质，能杀灭水中的污染物和细菌，这一性质使纳米  $\text{TiO}_2$  在光催化杀菌、污水处理、化妆、涂料、食品包装及其它诸多领域都展示出十分美好的发展前景。因此，发达国家都在竞相研究开发这种产量小但附加价值很高的高功能精细无机材料。

在纳米  $\text{TiO}_2$  的制备方面，目前较为常用的合成方法为溶胶—凝胶法和气相沉积法 (CVD)。

溶胶—凝胶法一般是以钛的醇盐  $\text{Ti}(\text{OR})_n$  ( $R$  为  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ， $-\text{C}_3\text{H}_7$ ， $-\text{C}_4\text{H}_9$  等烷基) 为原料，在有机介质中进行水解、缩合反应，溶液经溶胶—凝胶过程得到凝胶，把凝胶加热干燥得到超细  $\text{TiO}_2$ 。由于该方法一般是以醇盐为原料，所以也

被称作醇盐水解法。其化学原理为：



利用金属醇盐(烷氧基钛)水解可以制备出均匀的胶体粒子,而且引入杂质的可能性很小。此外,该方法能直接从胶体溶液中分离制备纳米  $\text{TiO}_2$ ,得到纯度高、粒度细、粒径分布范围窄的超细粒子。

化学沉积法又称化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, 简称 CVD 法)。CVD 法是利用气态物质在固体表面进行化学反应,生成固态沉积物的过程,这是最近一二十年来发展起来的制备无机材料的新技术。用 CVD 法制备的纳米  $\text{TiO}_2$  粒子具有粒度细,化学活性高;粒子呈球形,单分散性好;凝聚粒子少;可见光透过性好,吸收紫外光线的能力强等诸多优点,而且该过程易于放大,实现连续化生产。但需解决粉体的收集和存放问题,这一点也是在该方法领域目前研究的重要课题之一。

## 1.2 聚合物基纳米复合材料

### 1.2.1 纳米复合材料

复合材料是指由两种或两种以上的具有不同化学和物理性质的材料组成的一种与原组分材料性质不同的新材料。其最大的特点是其性能可根据不同的用途需求进行合理的设计,也就是说,由两种或两种以上化学和物理性质不同的材料,通过一定的工艺过程,复合成具有所需功能特性的新材料。现代材料学所涉及的复合材料一般指纤维增强、颗粒物增强或自增强的金属基、陶瓷基或高分子基的复合材料。

为了进一步增强复合材料中各组分的相互作用,希望把其中一个或多个分散相以极小的尺寸以致于分子水平均匀分散在基体之中,以便得到性能更加优异的复合材料。纳米科学的诞生为这一研究课题提供了强有力的保证和支持,也为常规的复合材料的研究增添了新的内容。

纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 100nm 数量级的复合材料,这一概念最早是由 Roy 于 1984 年提出的<sup>[3]</sup>,近年来已经在许多科研领域引起了广泛关注。实验证明,由于纳米粒子较小的尺寸,较大的比表面积以及其特殊的

效应，可以进一步增强复合材料各组分的相互作用，提高分散相的分散均匀度，比其相应的宏观或微米级复合材料均有较大改善；同时还可能表现出全新的性质，赋予复合材料许多特殊的功能，如优越的透明性或各相异性<sup>[4]</sup>。

由于组成纳米复合材料的两相可以是陶瓷、金属、聚合物等，因此纳米复合材料的种类比较繁多，按其基体是否为聚合物，可以简单地分类如图 1—3 所示。

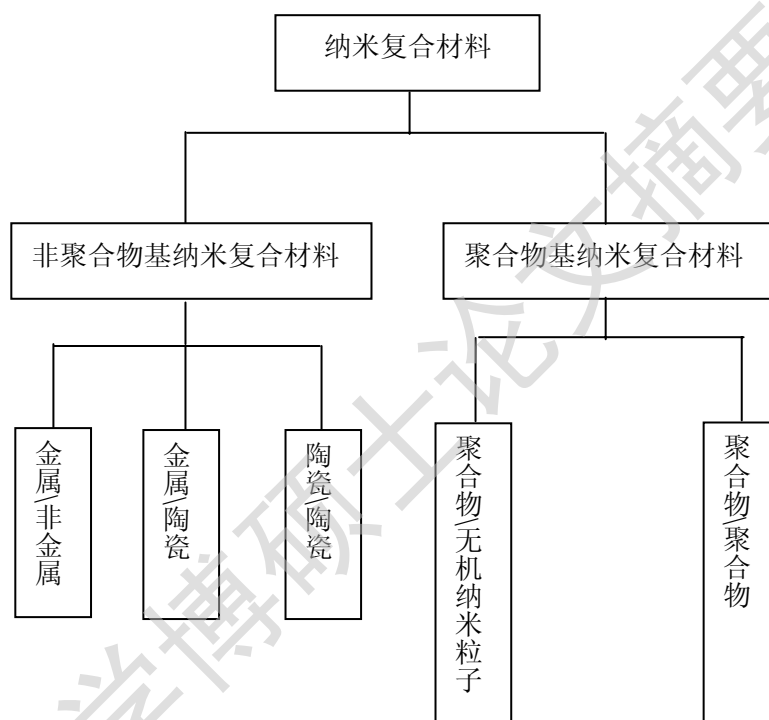


图 1—2 纳米复合材料的分类

在图示的分类中，聚合物纳米复合材料的研究起步相对较晚，但由于高聚物材料在复合纳米单元方面具有很多的优点，如提高材料的稳定性，控制纳米微粒的粒度；稳定纳米单元的表面修饰层结构，实现对纳米微粒的特殊性质的微观控制；使复合材料具有聚合物本身的一些优异性能如易加工性能等等，使聚合物纳米复合材料得以迅速发展，引起了高分子科学领域的广泛关注。

### 1.2.2 纳米氧化物在复合材料中的应用

由于纳米粒子具有许多独特的性能，使得纳米材料日益受到人们的重视，并在许多方面得到了广泛的应用。当复合材料中的分散相处于纳米级时，该复合材

料就成为纳米复合材料。

纳米材料在复合材料中的应用主要体现在以下几个方面

### (1) 提高复合材料的 量和拉伸强度

在复合材料中加入 当的纳米粒子可显著提高复合材料的 量和拉伸强度。

[5]等人的研究表明 聚合物的拉伸强度随着纳米  $\text{TiO}_2$  微粒的添入量的增加呈现出先上 后下降的 势, 且在填充体积为 4%时出现最大值。而微米级粒子填充时, 材料拉伸性能明显下降, 无上 阶段。

PH. T. Vollcn cr [6]采用纳米级  $\text{TiO}_2$  粒子填充 P , 结果材料的 量随着填充体积的增加而 上 。又有人用层 入法制得 PA6/ 石 ( 5%) 的纳米复合材料, 同 PA6 相比, 其 强度和 性 量均高出两倍, 热变形温度上 70℃, 而对于氧气通过性能 降低一半。

### (2) 改善复合材料的 性

性问题一直是陶瓷材料 大应用的一个 重问题, 普通的陶瓷 有在 1000℃以上, 应变速率低于  $10^{-4}\text{m}^{-1}$  时, 可表现出 性, 而纳米陶瓷  $\text{TiO}_2$  在 温下即可发生 性形变, 在 80℃时, 性形变可达 100%。因而纳米陶瓷可能提供一种具有优异的耐高温性、高强度、又具有优良的 性和韧性的填料材料。

### (3) 得具有特异功能的复合材料

将具有某种特殊性能的纳米粒子加入到聚合物基体中, 就可能 得具有该功能的纳米复合材料. 如将 的纳米粒子加入到聚四 烯膜中, 当 粒子的浓度从 0%变化到 100%时, 复合膜的电阻率从  $10^{15}\Omega \cdot \text{m}$  变化到  $10^{-5}\Omega \cdot \text{m}$  且存在一个从 体到导体的  $\Omega \cdot \text{m}$  值[7]。另据文 道[8], 将具有红外强吸收特性的  $\text{SiO}_2$  纳米微粒于其 纳米材料复合在一起, 添加到 中, 可制得具有红外吸收性能的 。

## 1.2.3 聚合物基纳米复合材料

义, 聚合物基纳米复合材料就是指以聚合物为基体的纳米复合材料。从前述分类中可以 出聚合物基纳米复合材料有许多种类, 但目前研究较为广泛的主要有以下 种: (1) 聚合物/聚合物分子复合材料 (2) 有机聚合物/无机混杂物 (Or anic nor anic Hy ri ) (3) 聚合物/无机纳米粒子复合体系。

## (1) 聚合物/聚合物分子复合材料

该种材料是聚合物基纤维增强复合材料的引伸和发展,也就是将作为刚性增强剂的 高分子以分子水平(直径 10nm 左右)分散在 性高分子基体中,其突出代表是聚合物/T CP 聚合物/ CP 原位复合材料<sup>[9]</sup>。在该领域研究得最为成功的课题组为美国 大学 Harris 和 Chen 领导的课题组以及德国 大学 richel or 领导的课题组<sup>[10]</sup>。

聚合物分子复合材料的制备方法一般为共混法和 段共聚法。

### (a) 共混法

共混法又分为熔 共混法和溶液共混法。熔 共混法用于聚合物/热致性液晶聚合物(T CP)原位复合材料的制备,其原理是在 T CP 的液晶态温度范围内进行加工时,液晶高分子 外力方向 向形成纤维,固化后微纤分散形态被固定下来。由于液晶型微纤大的长径比及高 量,从而对热 性 起到较高的增强作用。溶液共混法用于加工聚合物/溶致性液晶聚合物( CP)原位复合材料,这一方法最重要的加工条件是 界浓度和温度, 有当溶液浓度小于 界浓度时,可能得到聚合物/ CP 原位复合材料。

### ( ) 段共聚法

美国的 Harris 等人合成了一系 的 6—聚 — 6 段共聚物和 -6/聚 接 共聚物,通过改变聚 硬段的 段长度(分子量)、质量分数、接 密度和选择聚 的化学结构, 们得到了一系 不同相容性和相行为的共聚物,与两组分的物理(原位)混合物相比,结构和性能均有较大改善。

## (2) 有机聚合物/无机混杂物—O H

有机聚合物/无机混杂物与常规的聚合物/无机填料体系的不同之处在于其中的无机物以单层 或层 形态分散,因此该种复合体系也常被称作 层聚合物。许多无机物具有 层 ( )结构,其 层 一般在几 到几十 之 , 层 具有某些活性,可以作为某些有机物与之形成“主— 体包接”或进行化学反应的主体 所。其中,石墨是最 型的一类层 无机物, 经有许多 述至专著对其 入聚合物的研究进行过 道<sup>[10]</sup>。常见的其 层 无机物还有:(1)

或人工合成的层 酸盐化合物如 的层 酸盐(石、 、粘 和

石等<sup>[11]</sup>)以及人工合成的层状无机物、无机物和无机物<sup>[12]</sup>等;(2)层状金属化合物,常见的有  $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、及  $WO_3$  等<sup>[13]</sup>,这些氧化物具有特殊的功能,如半导体性、电致变色性等等性质;(3)层状过渡金属二硫化物或代硫酸盐等;(4)层状金属盐类化合物、无机氧化物及其它,主要有硫酸盐或磷酸盐、硝酸盐或磷酸酯盐、硝酸盐、金属氧化物、无机物、无机氧化物和金属多硫化物等。

该种纳米复合材料的制备方法一般为层状插入法,该方法以层状无机物为主体,将有机高聚物作为客体插入主体的层间,从而制得复合材料,具体又可以分为以下几种:

#### (a) 单体插入—原位聚合

将单体与层状无机物分别溶解到某一溶剂中,充分溶解后混合在一起,一定时间,使单体进入无机物层间,然后在合适的条件下使高聚物单体聚合。 $P/PA$  复合体系是这种方法的典型代表。中国科学院化学所对—6/—体系进行了研究,并首次了“一步法”复合方法,即将层状无机离子、单体插入层间以及单体原位聚合在同一稳定胶体分散体系中一步完成<sup>[14]</sup>。这一方法的应用范围较广,而且不同单体插入后,可根据需要形成线型聚合,也可形成交联聚合,形成复合材料的性能也较为宽广。

#### ( ) 高聚物溶液直接插入法

该方法是将高聚物大分子和层状无机物一起加入某一溶液,使其分散在溶液中,实现高聚物层状插入。这一方法的最大好处是简化了复合过程,制得的材料性能更稳定。 $P/O$  和  $P/PA$  复合体系就是用这种方法制得的<sup>[15]</sup>。此外,采用此法制备的还有  $P/O/V_2O_5$  等高聚物/无机层状纳米复合材料<sup>[16]</sup>。

#### (c) 高聚物熔融直接插入法

这种方法的首创是美国耐尔大学的 iannelis 等人。它是首先将层状无机物与高聚物混合,将混合物加热到熔点以上,实现高聚物插入层状无机物的层间。已实现的有  $P/O$ ,  $P/PA$  等。与前两种方法相比较,它不需要其它介质,不污染环境,应用面广。

#### (3) 聚合物/无机纳米粒子复合材料

前述及,无机纳米粒子填充到聚合物中,不仅可以大大提高聚合物的机械

性能,而且可以赋予聚合物许多新的特性,因此,将纳米粒子作为一类新填料,应用到聚合物的填充改性,开发高性能、具有特殊功能的复合材料,不仅顺应了聚合物填充改性的发展潮流,同时也为聚合物基复合材料的发展提出了新的课题和。

### 1.3 无机纳米粒子/聚合物基纳米复合材料

以无机纳米粒子作为填料对高聚物材料进行填充改性,有可能将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、加工性及介电性能完美地结合起来,得高性能有机的纳米复合材料。

#### 1.3.1 制备方法

聚合物/无机纳米粒子复合材料的制备方法有多种,其中最常用有溶胶—凝胶法、溶液共混法和熔共混法。

##### (1) 溶胶—凝胶法(sol-gel 法)

sol-gel 法是指前物质(水溶性盐或油溶性醇盐)溶于水或有机溶剂中形成均质溶液,溶质发生水解反应生产纳米级的粒子并形成溶胶,溶胶经发干燥转变为凝胶。该法为低温反应过程,许杂大量的无机物和有机物,可以制备出许多高纯度和高均匀度的材料,并易于加工成型。其优势在于从过程的始阶段就可在纳米尺度上控制材料结构。

##### (2) 溶液共混法

溶液共混法的制备过程大致为:把基体溶解于当的溶剂中,后加入纳米粒子,充分均匀使粒子在溶剂和 中分散混合均匀,最后浇铸成膜或浇铸到 具中,除 溶剂或使之聚合制得样品。

##### (3) 熔共混法或直接分散法

这一方法与通常的熔共混法基本相。但纳米粒子的表面能大非常容易聚集起来,用通常的共混法得到纳米结构复合材料几乎是不可能的。如果在其表面一层单分子层的界面活性剂,就可以它们的凝聚使其在基体中能以原生粒子的形态均匀分散。

除此之外,还有其它多种制备方法可以得到聚合物/无机纳米粒子复合材料,但各种制备方法的 心 都是要对复合体系中纳米单元的自身几 数、空

分布、数和体积分数等进行有效的控制,尤其是要通过对制备条件(空间限制条件,反应力学因素、热力学因素)的控制,来保证体系的某一组成相至少一维尺寸在纳米尺度范围之内(即控制纳米单元的初级结构),其次是考虑控制纳米单元聚集体的次级结构。

### 1.3.2 聚合物/无机纳米粒子复合材料的性能及发展前景

材料的力学性能是高性能复合材料的重要指标之一。利用纳米粒子的优异性质,将纳米粒子填充到聚合物中,是提高聚合物复合材料的刚性、韧性的有利手段。<sup>[17]</sup>等运用在位填充法研究了纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充增韧 P。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积含量为 15% 时,复合材料的拉伸、强度分别为纯 P 的 4 倍和 3 倍。黄锐<sup>[18]</sup>等研究了纳米  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子对 DP 有较大的增强与增韧作用,在纳米粒子含量为 5% 时,复合材料的强度为纯 DP 的 2 倍,达到  $53.7 \text{ N/m}^2$  伸长率达到 62.5% 时未。在 PA6/粘 复合体系中<sup>[19]</sup>,当粘 含量仅为 4.2% 时,其拉伸强度比纯 PA-6 的高 50%, 量提高 1 倍,热变形温度高  $90^\circ\text{C}$  且透明度明显提高。

此外,聚合物/无机纳米粒子复合材料在磁性、电学性质、光学性质及光学感性质等方面的应用也十分引人注目。用纳米 代 微米 制成导电胶;某些具有强吸收中红外频段特性的纳米微粒,加入纤维以后可以对人体 放的红外线起到了很好的屏蔽作用,且可增加保 作用,减 的质量;利用纳米粒子的

感性,制成 感度高的小型化、低能 、多功能 感器,如气体 感器,红外线 感器, 电 感器等等;在 生材料领域,聚合物/无机纳米粒子复合材料也有大量研究,采用无机纳米粒子与高 点多 能低聚物(UDMA, Bis-CMA, Bis-PMEPP 等)混合成型,所得材料的硬度高、耐磨性好、吸水性低、透明性高,可用于制备人工 <sup>[20]</sup>。

总之,聚合物/无机纳米粒子复合材料诸多优异的性能使之展示出 人的应用前景,当前已经成为新材料和功能材料领域中研究的一大热点。

## 1.4 纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合材料的研究现状

对于纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合材料,大部分的研究主要集中在涂料应用领域,对其系 化的机理探讨较少。许 等<sup>[21]</sup> 研究了纳米  $\text{TiO}_2$  对丙烯酸



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库